

**MANUFACTURE OF TETRAFLUOROETHYLENE/ HEXAFLUOROPROPYLENE
COPOLYMER**

Patent number: JP2155907
Publication date: 1990-06-15
Inventor: KODAMA SHUNICHI; FUNAKI ATSUSHI; KAMIYA
HIROKI
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **international:** C08F2/00; C08F214/26
- **european:**
Application number: JP19880310146 19881209
Priority number(s): JP19880310146 19881209

Abstract not available for JP2155907

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

JP2155907

Publication Title:

MANUFACTURE OF TETRAFLUOROETHYLENE/ HEXAFLUOROPROPYLENE COPOLYMER

Abstract:

PURPOSE: To produce a copolymer improved in stress-crack resistance without causing compositional distribution by adding a specified amount of tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymer to the polymerization system before the polymerization.

CONSTITUTION: Before tetrafluoroethylene (TFE) is polymerized with hexafluoropropylene (HFP) in a solvent in the presence of a polymerization initiator to produce a tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymer (FEP) having a HFP content of 8-25wt.%, FEP is added to the polymerization system in an amount of 15pts.wt. or more for 100pts.wt. copolymer to be produced. The term 'amount of the copolymer to be produced' means the amount of FEP present in the polymerizer after the polymerization minus the amount of FEP previously present in a polymerizer. As the FEP to be added before the polymerization, one having a volumetric viscosity 0.2-5 times as high as and an HFP content (by wt.%) 0.8-1.2 times as high as those of the FEP to be removed from the polymerizer after the polymerization is preferred.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A) 平2-155907

⑤ Int. Cl.³C 08 F 214/26
2/00

識別記号

MKQ
MAH

庁内整理番号

7602-4 J
7107-4 J

④ 公開 平成2年(1990)6月15日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

④ 発明の名称 テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法

② 特 願 昭63-310146

② 出 願 昭63(1988)12月9日

⑦ 発 明 者 児 玉 俊 一 神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
 ⑦ 発 明 者 船 本 篤 神奈川県横浜市磯子区杉田3-16-1
 ⑦ 発 明 者 神 谷 浩 樹 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
 ⑦ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑦ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロ
プロピレン共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 溶媒中、重合開始剤の存在下にテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとを重合させてヘキサフルオロプロピレン含有量が8~25重量%のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を得るに当たり、重合を開始する前にテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が重合で得られる共重合体の量の100重量部当り15重量部以上存在させることを特徴とするテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法。

2. 重合を開始する前に存在させるテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が、重合後重合槽より抜出される共重

合体に比べ 容量流速で0.2~5倍、ヘキサフルオロプロピレン含有量(重量%)で0.8~1.2倍の範囲の値を有する特許請求範囲1の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐ストレスクラック性の優れたテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とほぼ同等の耐薬品性、電気的特性、耐熱性を有し、かつ熔融流動性を有することから通常の熔融成形法が採用され、広汎な用途に使われている。

しかし、FEPの比熔融粘度が高い場合には機械的強度は高いが成形が困難なため好ましくなく、また比熔融粘度が低い場合は成形は容易に

なるが、機械的強度特に耐ストレスクラック性が低下してしまい、高温応力下や溶媒に接触させた場合に亀裂が生じ易くなり、用途範囲が制限されてしまう。

耐ストレスクラック性を改良するために、特公昭60-23689では、重合初期に重合系中のテトラフルオロエチレンの含有割合を高め、以後テトラフルオロエチレン組成を低下させて重合を行なうことにより、重合初期の反応速度を増大させ低分子量成分の生成を抑制し、低分子量成分をほとんど含まない耐ストレスクラック性の良好な共重合体を得られると述べられている。しかしこの方法では重合の後期にヘキサフルオロプロピレンの含量の高い重合体を生成しなければならず、組成分布が生じ融点がブロードとなり、耐熱性が低下してしまう。

[発明の解決しようとする課題]

本発明の目的は組成分布が生じることなく耐ストレスクラック性が向上した共重合体を製造することである。

1～4程度の炭化水素の水素の全部または一部がフッ素に置換されているものが好ましく採用される。また、水素の一部がフッ素に置換されたものは、残りの水素がフッ素を除くハロゲンで置換されていてもよい。炭素数のあまりに大きなものは、沸点が高くなり、取扱いが煩雑になるため好ましくない。特に、トリクロロトリフルオロエタン、モノフルオロクロロメタンが好ましく採用される。また、上記フルオロカーボン溶媒と水を混合し、混合溶媒として使用してもよい。

また、重合開始剤としては、遊離ラジカル重合開始剤が好ましく採用される。特に安定な重合体末端を与えるフッ素系ラジカル重合開始剤が好ましい。具体的には、ジ(フルオロアシル)パーオキシド類、ジ(クロロフルオロアシル)パーオキシド類などが例示される。

本発明において、重合を開始させる前に、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(以下、FEPという)を存在させ

[課題を解決するための手段]

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、溶媒中、重合開始剤の存在下にテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとを重合させてヘキサフルオロプロピレン含有量が8～25重量%のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を得るに当たり、重合を開始する前にテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が重合で得られる共重合体の量100重量部当り15重量部以上存在させることを特徴とするテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法を提供するものである。

本発明の方法は、溶媒中で重合を行う。かかる溶媒としては、製造される重合体が膨潤されるものが好ましい。特にフルオロカーボン系溶媒が好ましい。かかるフルオロカーボン系溶媒としては、パーフルオロ又は部分的にフッ素化されたものが採用される。具体的には、炭素数

ることが重要である。存在させるFEPの量は、重合により得られるFEPの量100重量部当り15重量部以上である(本明細書中でいう重合で得られるFEPの量とは、重合後重合槽に存在するFEPの量からあらかじめ存在させたFEPの量を引いた量である)。存在させるFEPの量が少なすぎると、耐ストレスクラック性などの改良効果が十分に得られない。また、多すぎると製造物が重合開始前に仕込んだFEPの性質に大きく影響され、耐ストレスクラック性などの改良効果が小さくなったり、また、一バッチ当りの収量が少なくなったりするため、工業的にも好ましくない。好ましくは100重量部以下である。

また、重合開始前に存在させるFEPは、重合により得られるFEPと比べ、容量流速で0.2～5倍、ヘキサフルオロプロピレン含有量(重量%)で0.8～1.2倍程度の範囲内のものを使用することが好ましい。容量流速およびヘキサフルオロプロピレン含有量が重合により得られるFEPのそれらに比べ、極端に違う値のFEPを使

用すると、機械的強度、耐熱性、成型性の制御が難しくなり、好ましくない。

また、重合前に存在させるFEPは、フルオロカーボン溶媒に膨潤したスラリー状態で重合槽に仕込まれることが好ましい。スラリー状のFEPが用いられる場合、重合開始剤の添加から系の圧力低下が発生するまでの時間、いわゆる誘導期がほとんど存在しない。また、重合初期に低分子量物の生成が抑制されるという利点がある。また、FEPを塊状で仕込んだ場合には、仕込み量に応じた改良効果が得られず、好ましくない。また、本発明の方法を工業的に行う場合には、重合により得られたスラリーの一部を次の重合時に仕込むFEPとすることが経済的に好ましい。

本発明の方法では、ヘキサフルオロプロピレン含有量が、8～25重量%のFEPを製造する。ヘキサフルオロプロピレン含有量が少なすぎると、良好な溶融成形性が得られず、また、多すぎると製造が難しいばかりでなく、経済的に

のピストン荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して同温度で押出したときの押出速度 (mm^3/s)である。

重合例 1

水1200部を収容できるジャケットつきステンレス製かく拌式オートクレーブの内部を真空にし、トリクロロトリフルオロエタン 600部、HFP 400部、TFE 40部、連鎖移動剤としてメタノール0.086部仕込み、槽内の温度を50℃に保った。重合開始剤として、ジ(ヘプタフルオロブタノイル)パーオキシドの1重量%トリクロロトリフルオロエタン溶液を3部圧入して重合を開始させた。以後約15分おきに開始剤溶液を3部ずつ、計30部圧入した。圧力は約8.7 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ であり、重合の進行に伴ない圧力が低下するので、TFEを逐次供給して圧力を一定に保った。8時間半反応してTFEの後供給が120部になったところで未反応モノマーをバージしスラリー状のトリクロロトリフルオロエタンに膨潤したポリマーを得た。得られたスラリーを

も、物性の上でも好ましくない。

本発明の製造方法では、重合反応の進行にしたがって、重合槽の圧力が低下するので、単量体を圧入することにより一定圧力を保持して重合を進行させることが好ましい。ここで、圧入する単量体の組成割合は、初期仕込時の割合と同一であっても、異なってもよい。また、所望の共重合体量に重合が進行したならば、残りの単量体を回収し、スラリー状または微粒子状のFEPを重合槽より抜出す。

[実施例]

以下に、重合例、実施例、比較例を示す。また、生成共重合体のHFP含有量(重量%)は、厚さ20～40 μ のフィルムの赤外線吸収スペクトル分析によって測定した980 cm^{-1} の波数における吸光度を2350 cm^{-1} の波数における吸光度で割った値を3.2倍して得たものである。また容量流速とは高化式フローテスターを用いて求めたもので、共重合体を内径11.3mmのシリンダーに装填し、温度380℃に5分間保持したのち5kg

トリクロロトリフルオロエタンで十分に洗浄した。乾燥後の共重合体の容量流速は4.8 mm^3/s 、HFP含有量は11.7重量%であった。

重合例 2

メタノール仕込量が0.025部であり、反応時間5時間半、TFEの後供給が70部である以外は重合例1と同等の重合を行なった。得られた共重合体の容量流速は1.1 mm^3/s 、HFP含有量は11.7重量%であった。

実施例 1

重合例1で、600部のトリクロロトリフルオロエタンのかわりに、重合例1で得られたスラリーのトリクロロトリフルオロエタンでの希釈品(ポリマー33部、トリクロロトリフルオロエタン600部)を仕込み、反応時間6時間半、TFEの後供給が96部である以外は重合例1と同等に重合を行なった。重合には誘導期はなかった。重合前に仕込んだポリマーを含めたポリマー収量は127部であり、容量流速3.1 mm^3/s 、HFP含有量は10.8重量%であった。

実施例 2

重合例 1 で、600g のトリクロロトリフルオロエタンのかわりに、重合例 1 で得られたスラリーのトリクロロトリフルオロエタンでの希釈品（ポリマー 33 部、トリクロロトリフルオロエタン 600 部）を仕込み、メタノール量を 0.092 部、反応時間 6 時間、TFE の後供給が 80 部である以外は重合例 1 と同等に重合を行なった。重合には誘導期はなかった。重合前に仕込んだポリマーを含めたポリマー収量は 116 部であり、容量流速 $5.0 \text{ mm}^3/\text{s}$ 、HFP 含有量は 11.5 重量% であった。

比較例 1

メタノール量が 0.067 部である以外は重合例 2 と同等に重合を行なった。得られた共重合体の容量流速は $3.1 \text{ mm}^3/\text{s}$ 、HFP 含有量は 11.7 重量% であった。

比較例 2

重合例 1 で、600 部のトリクロロトリフルオロエタンのかわりに、重合例 2 で得られたスラ

リーのトリクロロトリフルオロエタンでの希釈品（ポリマー 7 部、トリクロロトリフルオロエタン 600 部）を仕込み、反応時間 4 時間半、TFE の後供給が 63 部である以外は重合例 1 と同等に重合を行なった。重合前に仕込んだポリマーを含めたポリマー収量は 76 部であり、容量流速 $4.9 \text{ mm}^3/\text{s}$ 、HFP 含有量は 11.7 重量% であった。

試験例

表 1 に MIT 法による曲げ寿命を示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
容量流速 (mm^3/s)	3.1	5.0	3.1	4.9
HFP 含有量 (%)	10.8	11.5	11.7	11.7
重合前 FEP 仕込量 (重量部)*	35	40	0	10
曲げ寿命 (MIT)	18300	10500	8800	4900

*重合前 FEP 仕込量は、重合で得られる FEP 100 重量部当りの量である。

[発明の効果]

本発明によって得られる共重合体は改良された耐ストレスクラック性を有している。

代理人 (弁理士) 内田 明
代理人 (弁理士) 萩原 亮
代理人 (弁理士) 安西 篤
代理人 (弁理士) 平石 利子

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.